

## 明 細 書

### 熱収縮性フィルム

### 技術分野

- [0001] 本発明は熱収縮性フィルムに関し、さらに詳しくは飲料用容器のラベルとして使用した際、外面となる側の滑性を向上させることにより飲料自動販売機における商品の詰りを防止し、加工適性に優れた熱収縮性ポリエステル系フィルム及び熱収縮性ポリスチレン系フィルムを提供することを目的とする。

### 背景技術

- [0002] 近年、包装品の、外観向上のための外装、内容物の直接衝撃を避けるための包装、ガラス瓶またはプラスチックボトルの保護と商品の表示を兼ねたラベル包装等を目的として、熱収縮プラスチックフィルムが広範に使用されている。これらの目的で使用されるプラスチック素材としては、ポリ塩化ビニル系フィルム、ポリスチレン系フィルム、ポリエステル系フィルムなどの延伸フィルムは、ポリエチレンテレフタレート(PET)容器、ポリエチレン容器、ガラス容器などの各種容器において、ラベルやキャップシールあるいは集積包装の目的で使用されている。
- [0003] しかし、ポリ塩化ビニル系フィルムは収縮特性には優れるが、耐熱性が低い上に、焼却時に塩化水素ガスが発生したり、ダイオキシンの原因となるなどの問題を抱えている。また、熱収縮性塩化ビニル系樹脂フィルムをPET容器などの収縮ラベルとして用いると、容器をリサイクル利用する際に、ラベルと容器を分離しなければならないという問題がある。
- [0004] 一方、ポリスチレン系フィルムは、PETボトル容器との比重分離が可能であり、収縮仕上り性にも優れている(例えば特許文献1)。また、ポリエステル系フィルムは耐溶剤に優れ、焼却時に黒煙や異臭が発生することがなく環境面においても優れている。ところが、これらのフィルムをPETボトル用ラベルとして使用すると、最終製品を自動販売機で販売しようとした場合、ラベル表面の滑性不足によって、自動販売機へ投入する際、あるいは自動販売機から排出する際に詰まりを起こすことがあり、特に商品が通路を通過せず出口に到達しない、商品が多重に排出されるといった問題が

発生しており改善の必要があった。

特許文献1:特開2002-108217号

[0005] ところで、熱収縮性フィルムを実際の容器の被覆に用いる際は、必要に応じて印刷を施した後、ラベル(筒状ラベル)やチューブ、袋などの形態に加工される。そして該加工フィルムを容器に装着した後、スチームトンネル(スチームを吹き付けて熱収縮させるタイプの収縮トンネル方式)や熱風トンネル(熱風を吹き付けて熱収縮させるタイプの収縮トンネル方式)の内部を、ベルトコンベアーなどに載せて通過させることにより熱収縮させ、容器に密着させている。

[0006] スチームトンネルは、熱風トンネルよりも伝熱効率が良く、より均一に加熱収縮させることができ、熱風トンネルに比べると良好な収縮仕上がり外観が得られ易い。ところがスチームトンネルでは、フィルムを構成する樹脂中に例えば滑性付与のためワックス成分を添加した場合、熱収縮のためのスチーム吹き付けによってフィルム表面のワックス成分が除去され、収縮ラベルの滑性が悪化するという問題を引き起こす。

[0007] また、滑性を改良する手段として、フィルム表面に滑り性の良好な層を積層するという方法がなされてきた(例えば特許文献2)。

しかしながら、フィルムの後加工によるものであり、コスト面で問題がある上、加工工程におけるロールなどと積層表面の擦れにより磨耗が発生し、生産性を落とすなどの問題が残されていた。また、印刷前あるいは印刷後のフィルム表面に滑性付与のための易滑性コートを施すと溶剤接着性が悪化し、溶剤接着性の低下によって熱収縮時に接着部分が剥離することがあり、極端な場合は溶剤接着不能となることもある。

特許文献2:特開2002-196677号

## 発明の開示

## 発明が解決しようとする課題

[0008] 本発明は、上記事情に鑑みてなされたものであり、透明性が良好であり、かつ、飲料用容器のラベルとして使用した際に、外面となる側の滑性を向上させることにより飲料自動販売機における商品の詰りを防止し、且つ溶剤接着性も十分に満足しうる、加工適性に優れた熱収縮性フィルム、より詳しくは熱収縮性ポリエステル系フィルム及び熱収縮性ポリスチレン系フィルムを提供することを目的とする。

### 課題を解決するための手段

[0009] 上記問題を解決することができた本願の第1の発明である、滑性に優れた熱収縮性ポリエステル系フィルムとは、

(A) ポリエステル系フィルムの少なくとも一方の面に、シリコーン成分を含有した固形分コート量が $0.002 \sim 0.5 \text{ g/m}^2$ の易滑層が形成されている、

(B) 易滑層同士の摩擦係数  $\mu d \leq 0.27$ 、

(C)  $95^\circ\text{C}$ の温水中に10秒浸漬後の最大収縮方向の熱収縮率が50%以上  
上記(A)～(C)を満足する熱収縮性ポリエステル系フィルムである。

この範囲を満たす場合、飲料容器のラベルとして用いた際、自動販売機での詰まりを防止することができ、かつ、透明性、加工性に優れた熱収縮性ポリエステル系フィルムを提供することができる。

[0010] この場合において、易滑層同士の摩擦係数  $\mu d \leq 0.24$  であることが好適である。

さらにこの場合において、易滑層固形分中のシリコーン成分含有率が10～80重量%、かつシリコーン成分含有量が $0.001$ から $0.4 \text{ g/m}^2$ であることが好適である。

さらにまたこの場合において、易滑層中に分子内にスチレン部分を有するポリエステル樹脂成分を含有することが好適である。

またこの場合において、一方の面と他方の面とが有機溶剤で接着可能であることが好適である。

[0011] また、前記問題を解決することができた本願の第2の発明である、滑性に優れた熱収縮性ポリスチレン系フィルムとは、

(a) 少なくともフィルム片面同士の摩擦係数  $\mu d \leq 0.25$ 、

(b) フィルムを $80^\circ\text{C}$ の温水中で主収縮方向に10%熱収縮させつつ20秒間浸漬してから引き上げ、 $23^\circ\text{C}$ ・相対湿度65%の雰囲気中で24時間自然乾燥させた後の、少なくともフィルム片面同士の摩擦係数  $\mu d \leq 0.28$ 、

(c)  $95^\circ\text{C}$ の温水中に10秒浸漬後の最大収縮方向の熱収縮率が50%以上  
上記(a)～(c)を満足する熱収縮性ポリエステル系フィルムである。

この範囲を満たす場合、優れた熱収縮特性を有すると共に、例えばラベル状としてスチームトンネルでボトル容器に被覆収縮させた後も優れた滑性を発現する。

この場合において、

(d) 少なくともフィルム片面同士の摩擦係数  $\mu d \leq 0.20$ 、

(e) フィルムを80℃の温水中で主収縮方向に10%熱収縮させつつ20秒間浸漬してから引き上げ、23℃・相対湿度65%の雰囲気中で24時間自然乾燥させた後の、少なくともフィルム片面同士の摩擦係数  $\mu d \leq 0.23$ 、

[0012] 上記(d)、(e)を満足することが好適であり、ラベル状としてスチームトンネル内でボトル容器に被覆収縮させた跡においても一段と優れた滑性を示す。

さらにこの場合において、フィルムの少なくとも片面側に、最外装として滑剤成分を含む易滑層が設けられていることが好適である。該フィルムの少なくとも片面に、最外層としての滑剤成分を含む易滑層を設けておけば、ラベルとしての表面滑性を優れたものにすることができるので好ましい。フィルムの最外層のみに滑剤成分を含有させれば、滑剤成分をフィルム全体に含有させたときに生じ得る欠点、例えば透明性の低下や着色、フィルムの強度の低下などを回避でき、しかも滑剤成分の使用を低減できるのでコスト的にも有利となる。

[0013] さらにまたこの場合において、前記易滑層がコート法によって設けられたものであることが好適である。コート法によれば、それ以外の方法、例えば共押出しによる積層法などと比べて、易滑層をより薄肉に形成できるので、後述する溶剤接着性を発現させる上でも有利となる。

またこの場合において、一方の面と他方の面とが有機溶剤で接着可能であることが好適である。溶剤接着可能であれば、一般の熱収縮性フィルムを溶剤接着加工する通常の方法(センターシール法)を適用して容易に加工できるからである。

[0014] さらにこの場合において、フィルムを、主収縮方向において、伸縮モード;振動数50Hz、-20℃から250℃の温度範囲、昇温速度;2℃/分の条件で動的粘弾性を測定したとき、ポリスチレン由来のアルファ分散以外の分散が計測される温度領域でアルファ分散以外の分散が計測されることが好適である。該温度領域でアルファ分散以外の分散が計測される熱収縮性ポリスチレン系フィルムは、アルファ分散、即ち熱収縮現象の起因となる緩和の分散と共に収縮が生じ、収縮終了時点付近で結晶化やゲル状構造の発生などによる分散が生じると、収縮後の耐熱性や寸法安定性に優

れたものになるからである。尚、アルファ分散以外の分散は、シンジオタクチックポリスチレンやその共重合物、更には結晶性成分を含むポリスチレン系樹脂組成物において数多く見られる。

### 発明の効果

- [0015] 本発明による熱収縮性フィルムは、透明性が良好であり、かつ、飲料用容器のラベルとして使用した際に、外面となる側の滑性を向上させることにより飲料自動販売機における商品の詰りを防止し、且つ溶剤接着性も十分に満足しうる、加工適性に優れた熱収縮性フィルムである。

### 発明を実施するための最良の形態

- [0016] 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムとは、熱収縮性ポリエステル系フィルム表層に易滑層を有する。
- [0017] 本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムとは、公知の多価カルボン酸成分と、多価アルコール成分から形成されるエステルユニットを主たる構成ユニットとする単一の共重合ポリエステル、あるいは、2以上のポリエステルの混合物を用いて得られるものである。

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムの95℃の温湯に10秒間浸漬したときの最大収縮方向の収縮率が50%以上である。フィルムの熱収縮率が50%未満であると、フィルムの熱収縮率が不足して、容器に被覆収縮させたときに、容器に密着せず、外觀不良が発生するため好ましくない。より好ましい熱収縮率は52%以上、さらに好ましくは55%以上である。ここで本発明における「95℃における温湯収縮率」とは、熱収縮性ポリエステル系フィルム(易滑層等が積層されている場合は積層フィルム全体)を10cm×10cmの正形状に切り取った熱収縮性ポリエステル系フィルムの、95℃の温湯中に10秒間浸漬して引き上げた後の試料寸法(縦および横)を測定して、下記式によって算出される値であり、縦方向と横方向のうちの大きいほうの値を最大収縮方向の温湯収縮率とする。

$$\text{収縮率(\%)} = (\text{加熱前寸法} - \text{加熱後寸法}) / \text{加熱前寸法} \times 100$$

[0018] このような熱収縮性ポリエステル系フィルムについて詳しく説明する。

本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムに用いられる原料組成物中のポリエステルを構成するジカルボン酸成分としては、エチレンテレフタレートユニットを構成するテレフタル酸のほか、芳香族ジカルボン酸および脂環式ジカルボン酸のいずれもが用いられ得る。

芳香族ジカルボン酸としてはイソフタル酸、オルトフタル酸、5-tert-ブチルイソフタル酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸等のベンゼンカルボン酸類；2, 6-ナフタレンジカルボン酸等のナフタレンジカルボン酸類；4, 4'-ジカルボキシジフェニル、2, 2', 6, 6'-テトラメチルビフェニル-4, 4'-ジカルボン酸等のジカルボキシビフェニル類；1, 1, 3-トリメチル-3-フェニルインデン-4, 5-ジカルボン酸およびその置換体；1, 2-ジフェノキシエタン-4, 4'-ジカルボン酸およびその置換体等が挙げられる。

[0019] 脂肪酸カルボン酸としては、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、アゼライン酸、セバチン酸、ピメリン酸、スベリン酸、ウンデカン酸、ドデカンジカルボン酸、ブラシル酸、テトラデカンジカルボン酸、タブシン酸、ノナデカンジカルボン酸、ドコサンジカルボン酸、およびこれらの置換体、4, 4'-ジカルボキシシクロヘキサンおよびその置換体等が挙げられる。

[0020] 原料組成物に含まれるポリエステルのジオール成分としては、ポリエチレンテレフタレートユニットを構成するエチレングリコールを始めとして、この他に脂肪族ジオール、脂環式ジオール、および芳香族ジオールのいずれもが用いられ得る。

脂肪族ジオールとしては、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、ブタンジオール、1, 6-ヘキサンジオール、1, 10-デカンジオール、ネオペンチルグリコール、2-メチル-2-エチル-1, 3-プロパンジオール、2-ジエチル-1, 3-プロパンジオール、2-エチル-2-n-ブチル-1, 3-プロパンジオール等がある。脂環式ジオールとしては、1, 3-シクロヘキサンジメタノール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等がある。芳香族ジオールとしては、2, 2-ビス(4'-β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン等のビスゲノール系化合物のエチレンオキサイド付加物；キシリレングリコール等がある。また、ポリエチレングリコールやポリプロピレングリコール等のポリアルキレングリコールもジオール成分として用いられ得る。

[0021] 上記原料組成物に含有されるポリエステルは、上記酸成分およびジオール成分とかなるものであるが、ポリエステルの調整するには、熱収縮性フィルムとしての特性を改良するために1種以上の酸成分またはジオール成分を組み合わせる用いることが好ましく、組み合わせられるモノマー成分の種類および含有量は、所望のフィルム特性、経済性等に基づいて適宜決定すればよい。また原料組成物には、1種もしくはそれ以上のポリエステルが含有される。含有されるポリエステルが1種である場合には、エチレンテレフタレートユニットを含有する共重合ポリエステルとする。2種以上のポリエステルの混合する場合には、共重合ポリエステルおよびホモポリエステルの所望の組成の混合物とする。一般に共重合ポリエステルは融点が低いため、乾燥時の取扱いが難しい等の問題があるので、ホモポリエステル(ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリ(1, 4-シクロヘキセンジエチレンテレフタレート)等)と共重合ポリエステルの混合して用いることが好ましい。ただし、熱収縮性ポリエステル系フィルムとした時に、ポリエステル全体の1-2モル%が脂肪族ジカルボン酸ユニットであることが好ましい。この範囲にコントロールすることで熱収縮の開始温度を好ましい範囲に制御することができる。

[0022] 上記原料組成物中のポリエステルは、いずれも従来の方法により製造され得る。例えば、ジカルボン酸とジオールとを直接反応させる直接エステル化法;ジカルボン酸ジメチルエステルとジオールとを反応させるエステル交換法等を用いてポリエステルが調整される。調整は、回分式および連続式のいずれの方法で行なわれてもよい。

原料組成物中には、上記ポリエステルの他に必要に応じて各種の公知の添加剤を加えてもよい。添加剤としては、例えば、二酸化チタン、微粒子状シリカ、カオリン、炭酸カルシウム等の滑剤;帯電防止剤;老化防止剤;紫外線吸収剤;着色剤(染料等)が挙げられる。

[0023] 上記原料組成物は、公知の方法(例えば、押し出し法、カレンダー法)によりフィルム状に成形される。フィルムの形状は、例えば平面状またはチューブ状であり、特に限定されない。延伸方法としては、例えば、ロール延伸法、長間隙延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法等の公知の方法が採用できる。これらの方法のいずれにおいても、逐次2軸延伸、同時2軸延伸、1軸延伸、およびこれらの組み合わせで

延伸を行なえばよい。上記2軸延伸では縦横方向の延伸は同時に行なわれてもよく、どちらか一方を先に行ってもよい。延伸倍率は1.0倍から7.0倍の範囲で任意に設定され、所定の一方方向の倍率を3.5倍以上とすることが好ましい。

[0024] 延伸工程においては、フィルムを構成する重合体が有するガラス転移温度( $T_g$ )以上でかつ例えば $T_g + 80^\circ\text{C}$ 以下の温度で予熱を行なうことが好ましい。延伸時のヒートセットでは、例えば、延伸を行なった後に、 $30\sim 150^\circ\text{C}$ の加熱ゾーンを約1～30秒通すことが推奨される。また、フィルムの延伸後、ヒートセットを行なう前もしくは行なった後に、所定の度合で延伸を行なってもよい。さらに上記延伸後、伸張あるいは緊張状態に保ってフィルムにストレスをかけながら冷却する工程、あるいは、該処理に引き続いて緊張状態を解除した後も冷却工程を付加してもよい。得られるフィルムの厚みは $6\sim 250\ \mu\text{m}$ の範囲が好ましい。

[0025] 本発明に係る熱収縮性ポリスチレン系フィルムを構成するポリスチレン系樹脂の構成は、所定の熱収縮特性を発現しうるものであれば特に限定されない。

本発明の熱収縮性ポリスチレン系フィルムの $95^\circ\text{C}$ の温湯に10秒間浸漬したときの最大収縮方向の収縮率が50%以上である。フィルムの熱収縮率が50%未満であると、フィルムの熱収縮率が不足して、容器に被覆収縮させたときに、容器に密着せず、外観不良が発生するため好ましくない。より好ましい熱収縮率は52%以上、さらに好ましくは55%以上である。

[0026] このような熱収縮性ポリスチレン系フィルムについて詳しく説明する。

本発明における好ましいポリスチレン系樹脂の構成は、好ましくはシンジオタクチック構造を有するポリエスチレンを含む樹脂であり、更に好ましくは、ポリスチレンとして、実質的にシンジオタクチック構造のみのポリスチレン系樹脂を使用するのがよい。シンジオタクチック構造のポリスチレン系樹脂を使用すると、一段と優れた機械的強度と耐熱性を有するフィルムが得られ易い。この様なポリスチレン樹脂は、密度が低くてリサイクル工程での分離に有利であるばかりでなく、耐熱性、特に加熱保存時などの耐熱性に優れ、フィルム成形後に生じる経時的な収縮による印刷ピッチの変化も少なく、ラベルとしての印刷精度も向上するので好ましい。更に加えて、印刷インクに含まれる溶剤に対する耐久性も良好で、印刷性にも優れたものが得られる。



- [0027] 上記シンジオタクチック構造を有するポリスチレン系樹脂は、側鎖であるフェニル基および／または置換フェニル基を核磁気共鳴法で定量するタクテイシテイにおいて、ダイアッド(構成単位が2個)で好ましくは75%以上、更に好ましくは85%以上であるものがよく、また、ペンタッド(構成単位が5個)で好ましくは30%以上、更に好ましくは50%以上であるものがよい。
- [0028] 本発明で用いるポリスチレン系樹脂を構成するポリスチレン成分としては、ポリスチレン、ポリ(p-, m-, またはo-メチルスチレン)、ポリ(2, 4-, 2, 5-, 3, 4-, または3, 5-ジメチルスチレン)、ポリ(p-ターシャリーブチルスチレン)等のポリ(アルキルスチレン)、ポリ(p-, m-, またはo-クロロスチレン)、ポリ(p-, m-, またはo-ブロモスチレン)、ポリ(p-, m-, またはo-フルオロスチレン)、ポリ(o-メチル-p-フルオロスチレン)等のポリ(ハロゲン化スチレン)、ポリ(p-, m-, またはo-クロロメチルスチレン)等のポリ(ハロゲン化置換アルキルスチレン)、ポリ(p-, m-, またはo-メトキシスチレン)、ポリ(p-, m-, またはo-エトキシスチレン)等のポリ(アルコキシスチレン)、ポリ(p-, m-, またはo-カルボキシメチルスチレン)等のポリ(カルボキシアルキルスチレン)、ポリ(p-ビニルベンジルプロピルエーテル)等のポリ(アルキルエーテルスチレン)、ポリ(p-トリメチルシリルスチレン)等のポリ(アルキルシリルスチレン)、更には、ポリ(ビニルベンジルジメトキシフオスファイド)等が挙げられる。
- [0029] 本発明熱収縮性ポリスチレン系フィルムは好ましい特性として、フィルムを、主収縮方向において、伸縮モード;振動数50Hz、-20℃から250℃の温度範囲、昇温速度;2℃/分の条件で動的粘弾性を測定したとき、ポリスチレン由来のアルファ分散以外の分散が計測される温度領域でアルファ分散以外の分散が計測されることが好ましい。
- ちなみに第44回レオロジー討論会講演要旨集(1996)169-172頁(中谷、山田、等)によると、アルファ分散、即ち熱収縮現象の原因となる緩和の分散は、シンジオタクチックポリスチレンやその共重合物及び結晶性成分を有するポリスチレン系樹脂組成物において多く見られる。
- [0030] この様な特性を備えた本発明の熱収縮性ポリスチレン系フィルムは、当該フィルムを得る際の延伸前の未延伸シートを、伸縮モード;振動数50Hz、-20℃-250℃の温

度範囲、昇温速度;2℃/分の条件で動的粘弾性を測定したときに、ポリスチレン由来のアルファ分散が計測される温度領域で、アルファ分散以外の分散が計測される未延伸シートを延伸することによって得ることができる。尚、この様な未延伸シートは、例えば250℃程度の温度で原料樹脂をTダイから熔融押出した後、20〜50℃程度の冷却ロール上で急冷固化させることによって得ることができる。

- [0031] 本発明の熱収縮性ポリスチレン系フィルムにおいては、フィルムの少なくとも1層を構成するポリスチレン形樹脂として、熱収縮開始温度を低下させたり耐衝撃性を向上させるための可塑剤や相溶化剤などを、スチレンの重合時あるいはポリスチレン系重合体に配合したものを使用することが好ましい。
- [0032] 更に本発明の熱収縮性ポリスチレン系フィルムにおいては、ポリスチレン系樹脂に対して他の熱可塑性樹脂および／またはゴム成分を配合することも有効である。ここで配合される他の熱可塑性樹脂としては、アタクチック構造を有するポリスチレン、AS樹脂、ABS樹脂等のポリスチレン系樹脂を始め、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンテレフタレート等のポリエステル系樹脂;ナイロン6、ナイロン66、ナイロン12、ナイロン4、ポリヘキサメチレンアジパミド等のポリアミド系樹脂;ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリブテン等のポリオレフィン系樹脂などが挙げられる。
- [0033] また、上記ゴム成分としては、スチレン系化合物をその構成成分として含むゴム状共重合体が好ましく、スチレンとゴム成分から各々一種以上を選択して共重合したランダム、ブロックまたはグラフト共重合体が挙げられる。この様なゴム状共重合体の具体例としては、例えばスチレンーブタジエン共重合体ゴムやスチレンーイソプレンプロック共重合体ゴム、更にはこれら共重合体ゴムにおけるブタジエン部分の一部あるいは全部を水素化したゴム、アクリル酸メチルーブタジエンスチレン共重合体ゴム、アクリロニトリルーブタジエンスチレン共重合体ゴム、アクリロニトリルーアルキルアクリレートーブタジエンスチレン共重合体ゴム、メタクリル酸メチルーアルキルアクリレートーブタジエンスチレン共重合体ゴム等が挙げられる。
- [0034] スチレン系化合物をその構成成分として含む上記ゴム状重合体は、分子中にスチレン単位を有しているため、主としてシンジオタクチック構造を有するポリスチレン系

樹脂に対する分散性が良好であり、その結果として、ポリスチレン系樹脂に対して優れた物性改善効果を発揮する。特に、上記スチレン系化合物をその構成成分として含むゴム状共重合体は、相溶性調整剤として好適である。

- [0035] ゴム成分としては、上記の他に、天然ゴム、ポリブタジエン、ポリイソプレン、ポイソブチレン、ネオプレン、エチレンープロピレン共重合体ゴム、ウレタンゴム、シリコーンゴム、アクリルゴム、ポリエーテルエステルゴム、ポリエステルエステルゴム等も使用できる。
- [0036] 本発明の熱収縮性ポリスチレン系フィルムを構成するポリスチレン系樹脂の重量平均分子量は、好ましくは10,000以上、更に好ましくは50,000以上である。重量平均分子量が10,000未満のものでは、フィルムの強伸度特性や耐熱性が不足気味となり易い。重量平均分子量の上限は特に制限されないが、1,500,000以上になると、延伸張力の増大により破断を起こし易くなるので、1,500,000未満であることが好ましい。
- [0037] 本発明に係る熱収縮性ポリスチレン系フィルムには、上述した成分に加えて、更に静電密着性、易滑性、延伸性、加工適性、耐衝撃性などの向上を目的とし、あるいは、粗面化、不透明化、空洞化、軽量化などを目的として、本発明が意図する性能を阻害しない範囲で、上記以外の樹脂や可塑化剤、相溶性調整剤、無機粒子、有機粒子、着色剤、酸化防止剤、帯電防止剤等を適宜配合することができる。
- [0038] 本発明の熱収縮性ポリスチレン系フィルムでは、フィルムの構成素材として上述した様なポリスチレン系樹脂使用することにより、熱収縮特性が良好で、ラベル形成時などにおけるインクとの接着性や印刷性にも優れており、フィルムに印刷面にピンホールなどが発生することもない。更に、廃棄性に優れ、焼却処理した時の環境への負荷も少ない。
- [0039] 上記のようなポリスチレン系樹脂は、従来一般に使用される押出し法やカレンダー法まででフィルム状に形成される。フィルムの形状は、平面状やチューブ状が一般的であるが、特に限定されない。延伸法も、従来一般に採用されるロール延伸法、長間隙延伸法、テンター延伸法、チューブラー延伸法などを制限なく使用することができ、それら何れの方法を採用する場合においても、延伸は逐次2軸延伸、同時2軸延

伸、1軸延伸、あるいはこれらを組み合わせた何れの方法を採用しても構わない。上記2軸延伸を行う場合、縦横方向の延伸を同時に行ってもよいが、どちらか一方を先に行う逐次2軸延伸が好ましく、その縦横の順序はどちらが先でもよい。

[0040] 次に、本発明に係る熱収縮性ポリスチレン系フィルムを製造する際の好ましい条件について説明する。

延伸倍率は1倍から6倍の範囲内が好ましく、所定の一方向の倍率と該方向と直交する方向の倍率は同じであっても異なってもよい。延伸工程では、フィルムを構成する樹脂成分のガラス転移温度( $T_g$ )以上、( $T_g + 50$ ) $^{\circ}\text{C}$ 以下温度で予熱を行うのが好ましい。なお、前述した如く延伸の前にインラインコートを実施することが好ましい。

延伸後の熱固定では、延伸を行った後に、 $30^{\circ}\text{C}$ ～ $150^{\circ}\text{C}$ の加熱ゾーンを約1秒から30秒通すことが好ましい。また、フィルムの延伸後で熱固定の前、もしくは熱固定後に、適度の弛緩処理を行ってもよい。更に、上記延伸の後、伸張あるいは緊張状態に保ってフィルムにストレスをかけながら冷却する工程、あるいは、該処理に引き続いて緊張状態を解除した後更に冷却工程を付加してもよい。

[0041] 本願の第1の発明の滑性に優れた熱収縮性ポリエステル系フィルムとは、ポリエステル系フィルムの少なくとも一方の面に、シリコン成分を含有した固形分コート量が $0.002\sim 0.5\text{g}/\text{m}^2$ の易滑層が形成されており、易滑層同士の摩擦係数 $\mu_d \leq 0.27$ であり、好ましくは摩擦係数 $\mu_d \leq 0.27$ である。本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムは、シリコン成分を含有した固形分コート量が $0.002\sim 0.5\text{g}/\text{m}^2$ の易滑層を熱収縮性ポリエステル系フィルム表面に積層することにより得ることができる。固形分コート量は、塗布、乾燥後にポリエステル系フィルム上に存在するコート物の量である。上記易滑層としてはシリコン成分及びバインダー樹脂成分を含有するものが推奨される。シリコン成分とは、オルガノシロキサン類をいい、油、ゴム、樹脂などの性状をもつものがあり、それぞれシリコン油、シリコンゴム、シリコン樹脂と呼ばれる。撥水作用、潤滑作用、離型作用などを有するため、フィルム表層として積層した際、表面の摩擦を低下させるのに有効である。更に、飲料容器ラベルとして使用する際には蒸気や熱風を利用して収縮、装着することが多く、耐水性の低い易滑層であると上記を使用した収縮処理で滑り性が著しく低下してしまうが、シリコンの

撥水性の効果により、蒸気での処理後も良好な滑り性を保つことができる。

[0042] なかでも特にシリコーン樹脂が推奨される。シリコーン樹脂とはオルガノポリシロキサンが3次元的な網状構造をもつものをさし、ポリエステル系フィルム表面に易滑層として積層した後ロールとして巻き取った際、接触したフィルム裏面への転写が起こり難い。また、飲料ラベルとして使用する場合、印刷加工が施されるが、その際の印刷性が良好である。更に、有機基としてメチル基を有するものは耐熱性に優れ、ホット飲料容器のラベルとしての使用にも適することから特に推奨される。

[0043] シリコーン成分の含有量としては易滑層中の存在量として10〜80重量%が好ましく、特に好ましくは40〜70%である。存在量が10重量%未満では滑り性の改善効果が小さく、80重量%を超えると、塗布層成分の転写が起こりやすくなる。

また、シリコーンとその他の滑剤とを併用しても良く、併用する滑剤としてはパラフィンワックス、マイクロワックス、ポリプロピレンワックス、ポリエチレンワックス、エチレンアクリル系ワックス、ステアリン酸、ベヘニン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸モノグリセリド、ペンタエリスリトールテトラステアレート、硬化ヒマシ油、ステアリン酸ステアリル、シロキサン、高級アルコール系高分子、ステアリルアルコール、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸鉛 等を添加することが好ましい。中でも、低分子量ポリエチレンワックスの添加は層表面を平滑にすることによるスティック防止効果から滑性の向上が期待できる。

また、シリカ、チタニア、マイカ、タルク、炭酸カルシウム等の無機粒子、ポリメタクリル酸メチル(PMMA)、スチレンージビニルベンゼン系、ホルムアルデヒド樹脂、シリコーン樹脂、ポリアミドイミド、ベンゾグアナミン等の有機粒子、あるいはこれらの表面処理品等を添加することにより更に滑り性を向上させることができるが、表面凹凸の生成などによりフィルムの透明性が低下する傾向にあるため、透明性の要求に応じて添加量を適宜調整することが推奨される。

[0044] バインダー樹脂成分としては、例えばエステル系樹脂、アミド系樹脂、ウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、アクリル系樹脂、酢酸ビニル系樹脂、ポリエ

チレンあるいはポリプロピレン等のオレフィン系樹脂、セルロース系樹脂、メラミン系樹脂、あるいはその共重合体ないし変性樹脂、また、熱、光エネルギーによる硬化性をもつもの等があるが、特に、エステル系樹脂、ウレタン系樹脂、あるいはその共重合体は滑剤と組み合わせることで良好な滑性を示すほか、チューブ加工において溶剤での接着も可能であるため推奨される。更に、安全面、環境対応という観点から、水分散系のものを使用することが好ましい。このバインダー樹脂成分はバインダーとしての効果をもち、易滑層のポリエステル系フィルムとの密着性を向上するほか、易滑層積層後の後にフィルムを延伸する場合において、平滑な表面とするための延伸助剤としての働きも有する。更に、延伸された場合、表層を強靱にすることにも効果がある。

- [0045] 本発明においては、上記バインダー樹脂成分として易滑層中に分子内にスチレン部分を有するポリエステル樹脂成分を含有することが好適である。

スチレン部分を有する樹脂成分としては、例えば、ポリスチレン樹脂、あるいはポリエステル樹脂、ポリアミド樹脂、ポリウレタン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリエチレンあるいはポリプロピレン等のポリオレフィン系樹脂、セルロース樹脂、メラミン樹脂、あるいはその共重合体ないし変性樹脂内に、単量体からの共重合あるいはブロック共重合やグラフト共重合などといった方法によりスチレンを導入したものが挙げられる。

- [0046] このなかで、スチレン部分を有するポリエステル樹脂は層の硬度を上げる効果があることからシリコン成分と組み合わせることで良好な滑性を示す他、チューブ加工において溶剤での接着性に優れているため推奨される。尚、ここでいうポリエステル樹脂とは多塩基酸と多価アルコールの重縮合により得られた高分子化合物をいい、共重合ないし変性樹脂であってもよい。

更に、この樹脂成分はバインダーとしての効果を持ち、易滑層のフィルムとの密着性を向上する他、易滑層積層の後にフィルムを延伸する場合において、平滑な表面とするための延伸助剤としての働きも有する。更に、スチレン部分を有する樹脂成分としては、安全面、環境対応という観点から、水分散系のものを使用することが好ましい。

[0047] また、易滑層積層の後にフィルムを延伸すると表層を強靱にすることに効果があり、また薄層化が可能である。

易滑層の形成方法としては、易滑樹脂を溶融押し出しすることで表層に積層する方法や、フィルム製膜工程中の易滑塗布液の塗布（インラインコート）、フィルム製膜後の易滑塗布液の塗布（オフラインコート）等があるが、コスト面、また、塗布後延伸熱処理されるため塗布層とフィルムの密着性が良好となる、更に層が強靱となる、薄層化が可能になり透明性向上するといった効果が期待されることからインラインコートでの製造が好ましく、例としてリバースロール方式、エアナイフ方式、ファウンテン方式などが挙げられる。

インラインコートでの塗布工程については、ポリエステル系原料組成物を溶融押し出し法等によりフィルム状に成形した後、または、フィルム状に成形したものを1軸に延伸後、前述の易滑塗布液をフィルム表面に平滑かつ均一な厚みに塗布することが好ましい。この後、更に、二軸もしくは一軸方向に加熱延伸することにより、塗布層自体もフィルムに追従して延伸されるため、フィルムへの密着性、強靱さの向上効果が得られるため、推奨される。

[0048] 本願発明の実施形態としては、滑剤としてシリコン樹脂を使用し、バインダー樹脂成分としてエステル系樹脂、ウレタン系樹脂、アクリル系樹脂あるいはその共重合体、好適にはスチレン部分を含むポリエステル系樹脂を使用し、インラインコート法により、熱収縮性ポリエステル系フィルムの表層に易滑層を形成することが特に推奨される。

[0049] 塗布層は、延伸、乾燥後にフィルム上に存在する量としては $0.001\sim 0.5\text{g}/\text{m}^2$ が好ましく、より好ましくは $0.002\sim 0.2\text{g}/\text{m}^2$ である。 $0.001\text{g}/\text{m}^2$ 以下では、摩擦抵抗が大きくなり、 $0.5\text{g}/\text{m}^2$ を超えると、フィルムの透明性の低下が発生する他、加工工程におけるロールなどと積層表面の擦れによる摩耗屑の発生が起こる。

以下チューブ加工について説明する。本発明の熱収縮性ポリエステル系フィルムからラベルを製造する場合、チューブ化加工を行うが、この際に溶剤を用いて接着することが多い、という観点から、1,3-ジオキソラン、テトラヒドロフラン等の溶剤をフィ

ルムの片面に塗布、該塗布面にフィルム他方の面を圧着した際に接着可能であることが好ましい。この接着強度が不足の場合、ラベルの熱収縮装着時、または飲料ボトル取扱い時にラベル接着部の剥離が発生する恐れがある。

[0050] 本発明の熱収縮性ポリスチレン系フィルムは、少なくともフィルム片面同士の摩擦係数  $\mu d \leq 0.25$ 、フィルムを80℃の温水中で主収縮方向に10%熱収縮させつつ20秒間浸漬してから引き上げ、23℃・相対湿度65%の雰囲気中で24時間自然乾燥させた後の、少なくともフィルム片面同士の摩擦係数  $\mu d \leq 0.28$  である。フィルム片面同士の摩擦係数がいずれの面においても0.25を超える場合は、該フィルムをラベル状として熱風トンネル法で容器に被覆収縮させたときに、ラベル面同士の滑性が不十分となり、自動販売機への投入もしくは排出時に詰まりを生じ易くなる。また該フィルムを80℃の温水中で主収縮方向に10%熱収縮させつつ20秒間浸漬してから引き上げ、23℃・相対湿度65%の雰囲気中で24時間自然乾燥させた後の、少なくともフィルム片面同士の摩擦係数  $\mu d$  がいずれの面でも0.28を超える場合も、該フィルムをラベル状としてスチームトンネル法で容器に被覆収縮させたときに、ラベル面同士の滑性が不足気味となり、やはり自動販売機への投入あるいは排出時に詰まりを生じ易くなる。

[0051] 本発明の熱収縮性ポリスチレン系フィルムは、上記フィルムの片面同士の摩擦係数は、0.23以下であることが好ましく、また、該フィルムを80℃の温水中で主収縮方向に10%熱収縮させつつ20秒間浸漬してから引き上げ、23℃・相対湿度65%の雰囲気中で24時間自然乾燥させた後の、少なくともフィルム片面同士の摩擦係数は0.23以下であることが好ましい。

[0052] このような摩擦係数は、熱収縮性ポリスチレン系フィルムの少なくとも片面も最表層部に、滑剤成分を含む易滑層を形成することによって確保するのがよい。ちなみに、滑剤成分を含む易滑層を最外層側に設けることによって、滑剤成分をフィルム全体に含有させたときに生じ得る欠点、例えば透明性の低下や着色、フィルムの強度低下などを回避でき、また、滑剤成分の絶対量を低減することができるので製造コスト面でも有利になるからである。易滑層をコート法によって形成する方法を採用すれば、それ以外の方法、例えば共押し出しによる積層法などに比べて易滑層をより薄肉



に形成することができ、後述する溶剤接着性を発現させる上でも有利となるからである。

- [0053] 該易滑層は、熱収縮性ポリスチレン系フィルムの最表層側に $0.1\mu\text{m}$ 程度以下(コート量に換算すると約 $0.1\text{g}/\text{m}^2$ 程度以下)、より好ましくは $50\text{nm}$ 程度以下(コート量に換算すると約 $0.05\text{g}/\text{m}^2$ 程度以下)の薄層として形成するのがよい。易滑層の構成素材にもよるが、易滑層が厚すぎると溶剤接着性が低下する傾向が見られるからである。易滑層の厚さが $0.4\mu\text{m}$ 程度以上(コート量に換算すると約 $0.4\text{g}/\text{m}^2$ 程度以上)となると前記の溶剤接着性の低下のほかに、フィルムの透明性の低下が発生するほか、加工工程におけるロール等と積層表面の擦れによる磨耗屑の発生が起こる。逆に易滑層が薄過ぎると滑性不足になるので、好ましくは $5\text{nm}$ 以上(コート量に換算すると約 $0.005\text{g}/\text{m}^2$ 程度以上)、より好ましくは $8\text{nm}$ 以上(コート量に換算すると約 $0.008\text{g}/\text{m}^2$ 程度以上)にすることが望ましい。
- [0054] コート法での易滑層を形成する具体的な方法は特に制限されないが、好ましいのは、フィルム製膜時の延伸前原反にコートしてから延伸するいわゆるインラインコート方式であり、この方式を採用すれば、易滑層をより均一な薄膜として効率よく形成することができ、コスト面でも有利である。
- [0055] 更に本発明の熱収縮性ポリスチレン系フィルムは、溶剤接着が可能であることが好ましい。溶剤接着が可能なものであれば、通常の熱収縮性フィルムを溶剤接着加工する一般的な方法(例えば、センターシール法など)で加工することができ、例えば、接着剤を塗布してラミネートして一定時間エージングする方式などに比べて工程を簡略化できるからである。
- [0056] 本発明の好ましい実施様態は、前述した如くフィルムの少なくとも片面に易滑層をコートし、好ましくは製膜時のインラインコートにより易滑層を形成した熱収縮性ポリスチレン系フィルムであり、該易滑層は、フィルムの溶剤接着性を高める上でも、滑剤成分と共にバインダー樹脂成分を含有することが好ましい。
- [0057] 滑剤として粒子状の滑剤成分を使用すると、フィルムの透明性を阻害することがあり、また、粒子が凝集することもあるので注意すべきである。こうした問題を生じることのない好ましい滑剤としては、パラフィンワックス、マイクロワックス、ポリプロピレンワック

ス、ポリエチレンワックス、エチレンアクリル系ワックス、ステアリン酸、ベヘニン酸、12-ヒドロキシステアリン酸、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド、メチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスステアリン酸アミド、エチレンビスオレイン酸アミド、ステアリン酸ブチル、ステアリン酸モノグリセリド、ペンタエリスリトールテトラステアレート、硬化ヒマシ油、ステアリン酸ステアリル、シロキサン、高級アルコール系高分子、ステアリルアルコール、ステアリアン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、ステアリン酸マグネシウム、ステアリン酸鉛、シリコーン(ジメチルシロキサン)系の低分子量物(オイル)又はシリコーン(ジメチルシロキサン)系の樹脂などが挙げられ、これらは単独で使用し得る他、必要により2種以上を併用しても構わない。これらの中でも、シリコーン系の低分子量物(オイル)やシリコーン系の樹脂は、フィルム表面の動摩擦係数を低減し、且つフィルムの溶剤接着性を阻害し難いので特に好ましい。

[0058] 本願の第1の発明である熱収縮性ポリエステル系フィルムと同様に、滑剤成分はシリコーン系のものを使用することが好ましく、シリコーン系の中でも特に好ましいのはシリコーン樹脂である。シリコーン樹脂の含有量は、易滑層中に占める存在量として10〜80質量%が好ましく、より好ましくは20〜70質量%である。存在量が10質量%未満では滑り性の改善効果が小さく、80質量%を超えると、ロール状に巻いたとき裏面に易滑層成分が転写し易くなる。

[0059] 易滑層内に配合されるバインダー樹脂成分としては、例えば、ポリエステル系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリウレタン系樹脂、エポキシ系樹脂、フェノール系樹脂、アクリル系樹脂、ポリ酢酸ビニル系樹脂、セルロース系樹脂、スチレン系樹脂などの、様々の樹脂が挙げられるが、特にスチレン-アクリル系共重合系樹脂は、前掲の滑剤との組み合わせでより優れた滑性を発揮するので好ましい。

上記滑剤およびバインダー樹脂成分の何れについても、水溶性乃至水分散性のものを使用することは、安全性や環境対応という観点からも好ましい。

## 実施例

[0060] 以下実施例によって本発明をさらに詳述するが、下記実施例は本発明を制限するものではなく、本発明の趣旨を逸脱しない範囲で変更実施する場合は、本発明に含まれる。なお、実施例および比較例で得られたフィルムの物性の測定方法は、以下

の通りである。

(1) 熱収縮率

延伸したフィルムを10cm×10cmの正方形に、その一辺がフィルム流れ方向と平行になるように切り出し、これを95℃に加熱した水槽に10秒間浸漬した。10秒経過後、直ちに別途用意した23℃～25℃の温度の水槽に20秒間浸漬した後、フィルムの主収縮方向の長さを測定し、熱収縮率を求めた。なお、最も収縮した方向を主収縮方向とした。

$$\text{熱収縮率(\%)} = (\text{加熱前寸法} - \text{加熱後寸法}) / (\text{加熱前寸法}) \times 100$$

[0061] (2) 摩擦係数

フィルム面同士の動摩擦係数 $\mu$  d、変動幅RをJIS K-7125に準拠し、23℃・65%RH環境下で測定した。また、熱水処理後の動摩擦係数についてはフィルムを80℃熱水中で20秒間処理することにより主収縮方向に10%収縮させたものを上記同様の方法で測定した。

[0062] (3) ヘイズ

ヘイズはJIS K6714に準じ、ヘイズメーター(日本精密機械社製)を用いて測定し、下記の基準で評価した。

○:  $\leq 8.0\%$

×:  $> 8.0\%$

[0063] (4) 溶剤接着強度

延伸したフィルムに1, 3-ジオキソランを塗布して2枚を張り合わせることでシールを施した。シール部をフィルムの主延伸方向、主収縮方向に直角方向にそれぞれ15mmの幅に切り取り、それを(株)ボールドウィン社製 万能引張試験機 STM-50Jにセットし、90° 剥離試験で引張速度200mm/分で測定し、下記の基準で評価した。

○:  $\geq 4\text{N}/15\text{mm}$

×:  $< 4\text{N}/15\text{mm}$

[0064] (5) 耐摩耗性

耐摩耗性評価は、染色物摩擦堅牢度試験機(株式会社 安田精機製作所製)を用

いて摩耗量を測定した。ガーゼ2枚と粒子径 # 1000のサンドペーパーをサンドペーパーが表面となる様に順に取り付けた摩擦子(表面半径45mm、弧50mm、幅25mm)を使用し、試験片台(表面半径200mm)にフィルム同士の摩擦係数の小さい方の面が表面となる様にフィルムサンプルをセットして、荷重400g、往復距離100mm、30往復/分の条件でサンプルを処理。10往復処理前後での処理部単位面積当たりの重量変化( $\text{g}/\text{m}^2$ )を測定した。

[0065] (6) 動的粘弾性

熱収縮性ポリスチレン系フィルムの製造工程の途中で得られる各未延伸シートを、MD方向を長手方向として、幅5mmで測定部の長さが30mmとなる様に裁断して試験片とする。各試験片について、アイテイー計測社製の動的粘弾性測定装置を使用し、伸縮モード;振動数50Hz、 $-20^{\circ}\text{C}$ ~ $250^{\circ}\text{C}$ の温度範囲、昇温速度 $2^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の条件で動的粘弾性を測定し、ポリスチレン由来のアルファ分散が計測される温度領域で、アルファ分散以外の分散の有無を確認した。

[0066] (7) 自動販売機詰まり

フィルムを、易滑層が外面になるようにチューブ状のラベルに成形した後、蒸気による熱収縮により500mLの飲料用PETボトルの胴部に装着し、自動販売機に投入、排出させたとき、排出400個のうち詰まりの発生した件数(個数)を測定した。

[0067] (実験1)

(1) ポリエステル系樹脂及び未延伸フィルム

ポリエチレンテレフタレート40重量%、テレフタル酸100モル%とネオペンチルグリコール30モル%とエチレングリコール70モル%とからなるポリエステル50重量%、およびポリブチレンテレフタレート10重量%を混合したポリエステル組成物を $280^{\circ}\text{C}$ で溶融しTダイから押出し、チルロールで急冷して未延伸フィルムを得た。

(2) 塗布液の調合

ジメチルシリコーン樹脂とスチレン-アクリル酸エステル共重合体の水分散(クリーテックスKT-290日新化学研究所社製)の固形分を固形分中95重量%、界面活性剤(メガファックF442:大日本インキ化学工業製)の固形分を固形分5重量%含む、IPA-水溶液を塗布液とした。

### (3) コートフィルムの製造

(1)で得た未延伸フィルムに(2)で調合した塗布液をファウンテン方式で塗布し、フィルム温度が70℃になるまで加熱した後、テンターで横方向に4.0倍延伸後、80℃で熱固定し、コート量 $0.02\text{g}/\text{m}^2$ 、厚み $50\mu\text{m}$ の熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

#### [0068] (実験2)

実験1において、シリコーン水分散液(TSM6343:東芝シリコーン社製)の固形分を固形分中40重量%、ポリエチレンワックス水分散液(ハイテックE-8237:東邦化学社製)の固形分を固形分中15重量%、エステル系樹脂水分散液(バイロナールMD1500:東洋紡績社製)の固形分を固形分中30重量%、界面活性剤(メガファックF442:大日本インキ化学工業製)の固形分を固形分中15重量%含む、IPA-水溶液を塗布液とした他は実験1と同様の方法により、熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

#### [0069] (実験3)

実験1において、シリコーン水分散液(TSM6343:東芝シリコーン社製)の固形分を固形分中50重量%、ポリエチレンワックス水分散液(ハイテックE-8237:東邦化学社製)の固形分を固形分中15重量%、エステル系樹脂水分散液(バイロナールMD1500:東洋紡績社製)の固形分を固形分中30重量%、界面活性剤(メガファックF442:大日本インキ化学工業製)の固形分を固形分中5重量%含む、IPA-水溶液を塗布液とした他は実験1と同様の方法により、熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

#### [0070] (実験4)

実験1において、塗布液をコート量 $0.7\text{g}/\text{m}^2$ となるように横延伸後に塗布した他は実験1と同様の方法で熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

#### [0071] (実験5)

実験2において、コート量 $0.7\text{g}/\text{m}^2$ となるようにした他は実験2と同様の方法で熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

#### [0072] (実験6)

実験1においてポリエチレンワックス水分散液(ハイテックE-8237:東邦化学社製)の固形分を固形分中30重量%、エステル系樹脂水分散液(バイロナルMD1500:東洋紡績社製)の固形分を固形分中50重量%、界面活性剤(TB214:松本油脂社製)の固形分を固形分中20重量%含む、IPA-水溶液を塗布液とし、コート量を $0.01\text{g}/\text{m}^2$ となるようにした他は実験1と同様の方法により、熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

[0073] (実験7)

ジメチルシリコーン樹脂(S4005:日新化学製)の固形分を塗布液中の全固形分中70重量%、スチレン共重合ポリエステル樹脂の水分散液(AGN709:東洋紡績製)の固形分を固形分中20重量%、界面活性剤(メガファックF442:大日本インキ化学工業製)の固形分を固形分10重量%含む、IPA-水溶液を塗布液とし、コート量 $0.02\text{g}/\text{m}^2$ とした他は実験1と同様の方法にて熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

[0074] (実験8)

シリコーン水分散液(TSM6343:東芝シリコーン製)の固形分を塗布液中の全固形分中60重量%、スチレン共重合ポリエステル樹脂水分散液(AGN709:東洋紡績製)の固形分を固形分中35重量%、界面活性剤(TB214:松本油脂製)の固形分を固形分中5重量%含む、IPA-水溶液を塗布液とし、コート量 $0.02\text{g}/\text{m}^2$ とした他は実験1と同様の方法で熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

[0075] (実験9)

ジメチルシリコーン樹脂(S4005 日新化学製)の固形分を塗布液中の全固形分中50重量%、スチレン共重合ポリエステル樹脂水分散液(AGN707:東洋紡績製)、ポリエチレンワックス水分散液の固形分を固形分中40重量%、界面活性剤(メガファックF442 大日本インキ化学工業製)の固形分を固形分中10重量%含む、IPA-水溶液を塗布液とし、コート量 $0.02\text{g}/\text{m}^2$ とした他は実験1と同様の方法で熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

[0076] (実験10)

実験1において、ジメチルシリコーン樹脂(S4005:日新化学製)の固形分を塗布液中の全固形分中95重量%、界面活性剤(メガファックF442:大日本インキ化学工業

製)の固形分を固形分中5重量%含む、IPA-水溶液を塗布液とし、コート量 $0.02\text{g}/\text{m}^2$ とした他は実験1と同様の方法で熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

[0077] (実験11)

実験1において、スチレン共重合ポリエステル樹脂水分散液の代わりにポリウレタン樹脂の水分散液(ハイドランHW340 大日本インキ工業製)を使用し、コート量 $0.02\text{g}/\text{m}^2$ とした他は実験1と同様の方法で熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

[0078] (実験12)

ジメチルシリコーン樹脂(S4005:日新化学製)の固形分を塗布液中の全固形分中5重量%、スチレン共重合ポリエステルの水分散液(AGN709:東洋紡績製)の固形分を固形分中85重量%、界面活性剤(メガファックF442 大日本インキ化学工業製)の固形分を固形分10重量%とし、コート量 $0.02\text{g}/\text{m}^2$ とした他は実験1と同様の方法で熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

[0079] (実験13)

実験7において、延伸後のフィルムに塗布液を塗布し、コート量 $0.7\text{g}/\text{m}^2$ とした他は実験7と同様の方法で熱収縮性ポリエステル系フィルムを得た。

フィルムの易滑層の原料処方を表1に、得られたフィルム物性を表2および表3に示す。

[0080] [表1]

実験 No.	滑 剤		バインダー樹脂		界面活性剤		コート量 (g/m <sup>2</sup> )	コート方式
	種類	重量%	種類	重量%	種類	重量%		
1	クリーテックス KT-290	95	—	—	メカ'ファックF442	5	0.02	インライン
2	TSM6343	40	MD1500	15	メカ'ファックF442	15	0.02	インライン
	E-8237	15						
3	TSM6343	50	MD1500	30	TB214	5	0.02	インライン
	E-8237	15						
4	クリーテックス KT-290	95	—	—	メカ'ファックF442	5	0.7	オフライン
5	TSM6343	40	MD1500	30	メカ'ファックF442	15	0.001	インライン
	E-8237	15						
6	E-8237	30	MD1500	50	TB214	20	0.01	インライン
7	S4005	70	AGN709	20	メカ'ファックF442	10	0.02	インライン
8	TSM6343	60	AGN709	35	TB214	5	0.02	インライン
9	S4005	50	AGN709	40	メカ'ファックF442	10	0.02	インライン
10	S4005	95	—	—	メカ'ファックF442	5	0.02	インライン
11	TSM6343	60	HW340	35	TB214	5	0.02	インライン
12	S4005	5	AGN709	85	メカ'ファックF442	10	0.02	インライン
13	S4005	70	AGN709	20	メカ'ファックF442	10	0.7	オフライン

[0081] [表2]

実験 No.	摩擦係数		耐摩耗性 (磨耗量) (g/m <sup>2</sup> )	溶剤 接着性	温湯 収縮率 (%)	透明性 (ヘイズ)	自動販売機詰まり (個/400個)
	未処理 ( $\mu$ d)	熱処理後 ( $\mu$ d)					
1	0.15	0.18	0.10	○	61	○	0
2	0.15	0.16	0.08	○	60	○	0
3	0.18	0.20	0.08	○	61	○	0
4	0.13	0.13	0.42	×	62	×	—
5	0.34	0.41	0.10	○	60	○	4
6	0.19	0.34	0.11	○	60	○	3

[0082] [表3]



実験 No.	摩擦係数		耐摩耗性 (磨耗量) (g/m <sup>2</sup> )	溶剤接着性		温湯 収縮率 (%)	透明性 (ヘイズ)	自動販売機 詰まり (個/400個)
	$\mu d$	R		主収縮 方向	主収縮方向 に直角方向			
7	0.15	0.01	0.12	4.8	4.3	61	○	0
8	0.17	0.03	0.10	4.4	3.9	60	○	0
9	0.20	0.01	0.12	4.8	4.2	61	○	0
10	0.13	0.01	0.09	4.4	2.8	62	○	0
11	0.18	0.03	0.11	3.9	2.6	60	○	0
12	0.35	0.14	0.14	4.7	3.8	61	○	4
13	0.13	0.02	0.41	2.9	2.2	63	×	—

[0083] 実験1〜3、実験4、実験7〜9、実験13で得られたフィルムロール各水準500m×2本を用い、ラインスピード100/minで印刷機を走行させたところ、実験1〜3、実験7〜9では、すべてのガイドロールにおいて摩耗屑の発生が認められなかったが、実験4と実験13を使用した場合は、易滑コート面が接触するロールのうち、特に巻き出しに近い部分の金属ガイドロール(表面アルマイト加工製、74mm径)上に白い粉状の摩耗屑が付着していることが目視で確認された。

[0084] (実験14)

(1) ポリスチレン系樹脂及び未延伸フィルム

構成成分として4-メチルスチレンを40モル%共重合してなるシンジオタクチックポリスチレン(重量平均分子量300,000)に、滑剤として平均粒径1.0 $\mu$ mの炭酸カルシウム粒子を0.05重量%となる様に配合して混合した主体樹脂の原料チップと、構成成分としてスチレンが40重量%となる様に共重合してなるスチレン-ブタジエンブロック共重合体(ゴム成分)の原料チップ、および、相溶性調整用の改質剤としてハイスチレンゴム(スチレン-ブタジエン共重合体ゴム;構成成分としてスチレンを85質量%含有)の原料チップを、質量比で65/30/5(主体樹脂/ゴム成分/改質剤)の割合となる様に定量スクルーフィーダーで給送し、押出機直上の傾斜角70度のホッパ内で混合した。これを250℃で溶融し、800 $\mu$ mのリップギャップを有するTダイから押出し、40℃の冷却ロールにエアークリーフ法により密着させて冷却固化し、未延伸シートを得た。

(2) 塗布液の調合

ジメチルシリコーン樹脂とスチレン-アクリル酸エステル共重合体の水分散(クリーテ

ックスKT-290(日新化学研究所社製)を固形分換算で90質量部、界面活性剤(メガファックF442:大日本インキ化学工業製)の固形分を固形分換算で10質量部含む、IPA-水溶液を塗布液とした。

### (3) コートフィルムの製造

上記(2)で得た未延伸フィルムに、(1)で調合した塗布液をファウンテン方式で塗布し、フィルム温度が90℃になるまで加熱した後、テンターで横方向に5.0倍延伸してから60℃で熱固定し、コート量 $0.015\text{g}/\text{m}^2$ 、厚さ60 $\mu\text{M}$ の熱収縮性ポリスチレン系フィルムを得た。

#### [0085] (実験15)

シリコーン水分散液(TSM6343:東芝シリコーン社製)の固形分を固形分中40質量%、ポリエチレンワックス水分散液(ハイテックE-8237:東邦化学社製)の固形分を固形分中10質量%、エステル系樹脂水分散液(バイロナルMD1500:東洋紡績社製)の固形分を固形分中30質量%、界面活性剤(メガファックF442:大日本インキ化学工業製)の固形分を固形分中20質量%含む、IPA-水溶液を塗布液とした他は実験14と同様の方法により、熱収縮性ポリスチレン系フィルムを得た。

#### [0086] (実験16)

シリコーン水分散液(TSM6343:東芝シリコーン社製)の固形分を固形分中45質量%、ポリエチレンワックス水分散液(ハイテックE-8237:東邦化学社製)の固形分を固形分中15質量%、エステル系樹脂水分散液(バイロナルMD1500:東洋紡績社製)の固形分を固形分中35質量%、界面活性剤(メガファックF442:大日本インキ化学工業製)の固形分を固形分中5質量%含む、IPA-水溶液を塗布液とした他は実験14と同様の方法により、熱収縮性ポリスチレン系フィルムを得た。

#### [0087] (実験17)

前記実験14において、コート量を $0.7\text{g}/\text{m}^2$ 、とした他は実験14と同様にして熱収縮性ポリスチレン系フィルムを得た。

#### [0088] (実験18)

前記実験14において、コート量を $0.001\text{g}/\text{m}^2$ 、とした他は実験14と同様にして熱収縮性ポリスチレン系フィルムを得た。

## [0089] (実験19)

前記実験14において、シリコーン水分散液(TSM6343:東芝シリコーン社製)の固形分を固形分中10質量%、ポリエチレンワックス水分散液(ハイテックE-8237:東邦化学社製)の固形分を固形分中15質量%、エステル系樹脂水分散液(バイロナルMD1500:東洋紡績社製)の固形分を固形分中60質量%、界面活性剤(メガファックF442:大日本インキ化学工業製)の固形分を固形分中15質量%含む、IPA-水溶液を塗布液とした他は実験14と同様の方法により、熱収縮性ポリスチレン系フィルムを得た。

## [0090] (実験20)

構成成分として4-メチルスチレンを40モル%共重合してなるアタクチックポリスチレン(重量平均分子量300,000)に、滑剤として平均粒径1.0 $\mu$ mの炭酸カルシウム粒子を0.05重量%となる様に配合して混合した主体樹脂の原料チップと、構成成分としてスチレンが10重量%となる様に共重合してなるスチレン-ブタジエンブロック共重合体(ゴム成分)の原料チップ、および、相溶性調整用の改質剤としてハイスチレンゴム(スチレン-ブタジエン共重合体ゴム;構成成分としてスチレンを85質量%含有)の原料チップを、質量比で40/55/5(主体樹脂/ゴム成分/改質剤)の割合となるように配合した以外は、前記実験19同様の方法で熱収縮性ポリスチレン系フィルムを得た。

[0091] フィルムの易滑層の原料処方を表4に、得られたフィルム物性を表5に示す。

[0092] [表4]

実験 No.	滑剤		バインダー樹脂		界面活性剤		コート量 (g/m <sup>2</sup> )	コート方式
	種類	質量部	種類	質量部	種類	質量部		
14	クレーテックス KT-290	90	—	—	カフアックF442	10	0.015	インライン
15	TSM6343	40	MD1500	30	カフアックF442	20	0.015	インライン
16	TSM6343	45	MD1500	35	TB214	5	0.015	インライン
	E-8237	15						
17	クレーテックス KT-290	90	—	—	カフアックF442	10	0.7	インライン
18	TSM6343	40	MD1500	30	カフアックF442	20	0.001	インライン
19	TSM6343	10	MD1500	60	TB214	5	0.015	インライン
	E-8237	15						
20	TSM6343	10	MD1500	60	TB214	5	0.015	インライン
	E-8237	15						

[0093] [表5]

実験 No.	摩擦係数		耐摩耗性 (磨耗量) (g/m <sup>2</sup> )	動的粘弾性 ( $\alpha$ 分散以外の 分散の有無)	溶剤 接着性	温湯 収縮率 (%)	透明性 (ヘイズ)	自動販売機詰まり (個/400個)
	未処理 ( $\mu$ d)	熱処理後 ( $\mu$ d)						
14	0.16	0.17	0.10	有り	○	68	○	0
15	0.15	0.16	0.08	有り	○	67	○	0
16	0.18	0.21	0.08	有り	○	68	○	0
17	0.13	0.13	0.44	有り	×	66	×	—
18	0.34	0.41	0.10	有り	○	67	○	4
19	0.30	0.32	0.10	有り	○	69	○	3
20	0.31	0.34	0.11	無し	×	58	○	4

[0094] 実験14～17で得られたフィルムロール各水準500m×2本を用い、ラインスピード100/minで印刷機を走行させたところ、実験14～16では、すべてのガイドロールにおいて摩耗屑の発生が認められなかったが、実験17を使用した場合は、易滑コート面が接触するロールのうち、特に巻き出しに近い部分の金属ガイドロール(表面アルマイト加工製、74mm径)上に白い粉状の摩耗屑が付着していることが目視で確認された。

## 請求の範囲

## [1] 下記要件(A)～(C)

(A) ポリエステル系フィルムの少なくとも一方の面に、シリコーン成分を含有した固形分コート量が $0.002\sim 0.5\text{g}/\text{m}^2$ の易滑層が形成されている、

(B) 易滑層同士の摩擦係数 $\mu d \leq 0.27$ 、

(C)  $95^\circ\text{C}$ の温水中に10秒浸漬後の最大収縮方向の熱収縮率が50%以上を満足するものであることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

[2] 請求項1に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、易滑層同士の摩擦係数 $\mu d \leq 0.24$ であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。[3] 請求項1または2に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、易滑層固形分中のシリコーン成分含有率が10～80重量%、かつシリコーン成分含有量が $0.001$ から $0.4\text{g}/\text{m}^2$ であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

## [4] 請求項1、2または3に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、易滑層中に分子内にスチレン部分を有するポリエステル樹脂成分を含有することを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

## [5] 請求項1に記載の熱収縮性ポリエステル系フィルムであって、一方の面と他方の面とが有機溶剤で接着可能であることを特徴とする熱収縮性ポリエステル系フィルム。

## [6] 下記要件(a)～(c)

(a) 少なくともフィルム片面同士の摩擦係数 $\mu d \leq 0.25$ 、

(b) フィルムを $80^\circ\text{C}$ の温水中で主収縮方向に10%熱収縮させつつ20秒間浸漬してから引き上げ、 $23^\circ\text{C}$ ・相対湿度65%の雰囲気中で24時間自然乾燥させた後の、少なくともフィルム片面同士の摩擦係数 $\mu d \leq 0.28$ 、

(c)  $95^\circ\text{C}$ の温水中に10秒浸漬後の最大収縮方向の熱収縮率が50%以上を満足するものであることを特徴とする熱収縮性ポリスチレン系フィルム。

## [7] 請求項6に記載の熱収縮性ポリスチレン系フィルムで、下記要件(d)、(e)

(d) 少なくともフィルム片面同士の摩擦係数 $\mu d \leq 0.20$ 、

(e) フィルムを $80^\circ\text{C}$ の温水中で主収縮方向に10%熱収縮させつつ20秒間浸漬してから引き上げ、 $23^\circ\text{C}$ ・相対湿度65%の雰囲気中で24時間自然乾燥させた後の、

少なくともフィルム片面同士の摩擦係数  $\mu d \leq 0.23$ 、

を満足するものであることを特徴とする熱収縮性ポリスチレン系フィルム。

- [8] 請求項6に記載の熱収縮性ポリスチレン系フィルムで、フィルムの少なくとも片面側に、最外層として滑剤成分を含む易滑層が設けられていることを特徴とする熱収縮性ポリスチレン系フィルム。
- [9] 請求項8に記載の熱収縮性ポリスチレン系フィルムで、前記易滑層がコート法によって設けられたものであることを特徴とする熱収縮性ポリスチレン系フィルム。
- [10] 請求項6に記載の熱収縮性ポリスチレン系フィルムで、一方の面と他方の面とが有機溶剤で接着可能であることを特徴とする熱収縮性ポリスチレン系フィルム。
- [11] 請求項6に記載の熱収縮性ポリスチレン系フィルムで、フィルムを、主収縮方向において、伸縮モード；振動数50Hz、 $-20^{\circ}\text{C}$ から $250^{\circ}\text{C}$ の温度範囲、昇温速度； $2^{\circ}\text{C}/$ 分の条件で動的粘弾性を測定したとき、ポリスチレン由来のアルファ分散以外の分散が計測される温度領域でアルファ分散以外の分散が計測されることを特徴とする熱収縮性ポリスチレン系フィルム。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/018457

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
Int.Cl<sup>7</sup> B32B27/36, 27/30

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)  
Int.Cl<sup>7</sup> B32B27/36, 27/30Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched  
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004  
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y A	JP 6-270250 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 27 September, 1994 (27.09.94), Claim 2; Par. Nos. [0008] to [0009] (Family: none)	1-3, 5 9 4
X Y	JP 2002-72890 A (Fuji Seal, Inc.), 12 March, 2002 (12.03.02), Claims; Par. No. [0031]; examples (Family: none)	6-8, 10 9, 11
X Y	JP 2002-226670 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 14 August, 2002 (14.08.02), Claims; Par. Nos. [0042] to [0043]; examples; comparative example (Family: none)	6-8, 10 9, 11

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
24 March, 2005 (24.03.05)Date of mailing of the international search report  
12 April, 2005 (12.04.05)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/JP2004/018457

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X Y	JP 2002-166509 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 11 June, 2002 (11.06.02), Claims; Par. Nos. [0042] to [0043]; examples; comparative example (Family: none)	6-8,10 9,11
X Y	JP 2003-41090 A (Denki Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha), 13 February, 2003 (13.02.03), Claims; Par. No. [0039]; examples; comparative example (Family: none)	6-8,10 9,11
Y	JP 2003-73486 A (Toyobo Co., Ltd.), 12 March, 2003 (12.03.03), Claims 3 to 6; Par. Nos. [0027] to [0031], [0037] (Family: none)	11
Y	JP 2003-94575 A (Toyobo Co., Ltd.), 03 April, 2003 (03.04.03), Claims 3 to 7; Par. Nos. [0027] to [0031], [0037] (Family: none)	11
A	JP 2002-91316 A (Fuji Seal, Inc.), 27 March, 2002 (27.03.02), Claims; Par. Nos. [0003], [0017], [0032]; examples (Family: none)	1-11



## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> B32B27/36, 27/30

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl<sup>7</sup> B32B27/36, 27/30

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2004年

日本国登録実用新案公報 1994-2004年

日本国実用新案登録公報 1996-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y A	JP 6-270250 A(積水化学工業株式会社)1994. 09. 27, 請求項 2, 【008】 - 【0009】 (ファミリーなし)	1-3, 5 9 4
X Y	JP 2002-72890 A(株式会社フジシール)2002. 03. 12, 請求項, 【003 1】, 実施例(ファミリーなし)	6-8, 10 9, 11
X Y	JP 2002-226670 A(電気化学工業株式会社)2002. 08. 14, 請求項, 【0042】 - 【0043】, 実施例, 比較例(ファミリーなし)	6-8, 10 9, 11

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

24. 03. 2005

国際調査報告の発送日

12. 4. 2005

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

深草 祐一

4S

9537

電話番号 03-3581-1101 内線 3430

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	JP 2002-166509 A(電気化学工業株式会社)2002.06.11, 請求項, 【0042】 - 【0043】, 実施例, 比較例(ファミリーなし)	6-8, 10 9, 11
X Y	JP 2003-41090 A(電気化学工業株式会社)2003.02.13, 請求項, 【0 039】, 実施例, 比較例(ファミリーなし)	6-8, 10 9, 11
Y	JP 2003-73486 A(東洋紡績株式会社)2003.03.12, 請求項3-6, 【0027】 - 【0031】, 【0037】(ファミリーなし)	11
Y	JP 2003-94575 A(東洋紡績株式会社)2003.04.03, 請求項3-7, 【0027】 - 【0031】, 【0037】(ファミリーなし)	11
A	JP 2002-91316 A(株式会社フジシール)2002.03.27, 請求項, 【000 3】, 【0017】, 【0032】, 実施例(ファミリーなし)	1-11